

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227571

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 序内整理番号 | F I                           | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-------------------------------|--------|
| C 07 F                   | 1/08  |        | C 07 F                        | 1/08   |
|                          | 3/06  |        |                               | 3/06   |
|                          | 15/04 |        |                               | 15/04  |
|                          | 15/06 |        |                               | 15/06  |
| // F 17 C                | 11/00 |        | F 17 C                        | 11/00  |
|                          |       |        |                               | A      |
|                          |       |        | 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) |        |

(21)出願番号 特願平8-40817

(22)出願日 平成8年(1996)2月28日

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 関 建司

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 北川 進

東京都八王子市下柚木3-3-2-307

(72)発明者 近藤 満

神奈川県相模原市淵野辺4-38-22 アーバン406

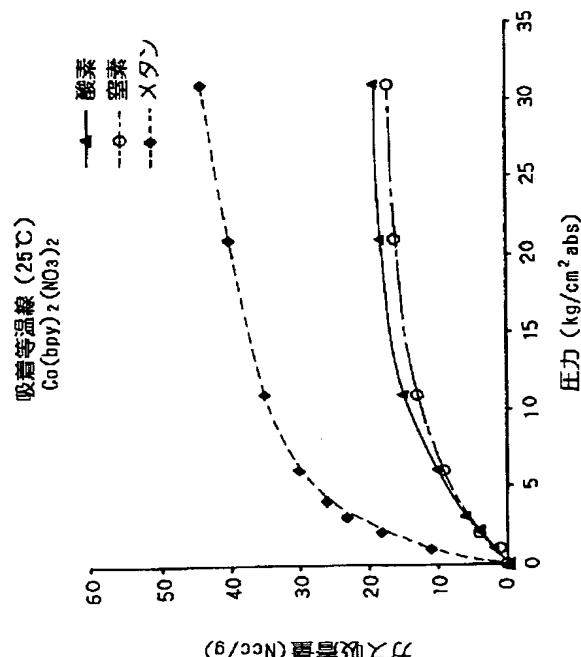
(74)代理人 弁理士 北村 修

(54)【発明の名称】 ガス貯蔵性金属錯体とその製造方法及びガス貯蔵装置並びにガス貯蔵装置を装備した自動車

(57)【要約】

【課題】ガス貯蔵性を有する新規な金属錯体、および前記錯体をガス貯蔵性を利用したガス貯蔵装置、ならびに前記ガス貯蔵装置を装備した自動車を提供する。

【解決手段】金属錯体は、2価の金属イオンと2座配位可能な有機配位子より構成され、3次元もしくは1次元チャンネルを有するものであり、この錯体は、結晶格子の有する空間にガス分子を吸着、貯蔵することができる。2座配位可能な有機配位子として、ピラジン、4,4'-二ピリリジル等の比較的剛直な分子骨格を有し、その両端に配位可能な原子を有する化合物を使用する。ガス貯蔵装置は、ガスの出入り口を備えた耐圧容器の内部に形成された空間に、2価の金属イオンと2座配位可能な有機配位子より構成され、1次元チャンネルを有し、ガス貯蔵可能な金属錯体を収納したものであり、本発明の自動車は前記ガス貯蔵装置を装着したものである。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】2価の金属イオン及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子より構成され、3次元もしくは1次元チャンネルを有し、ガス貯蔵可能な金属錯体。

【請求項2】前記2座配位可能な有機配位子は、ビラジン、4, 4'-ビビリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ビリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ビリジル)ベンゼンより選択される有機配位子である、請求項1記載の、ガス貯蔵可能な金属錯体。

## 【請求項3】

## 【化1】M(bpy)。 (A)。

(MはCo, Cu, Ni, Znより選ばれる金属イオン、Aは陰イオン基、mは1, 5又は2であり、bpyは4, 4'-ビビリジルを表す。)にて表されるものである、請求項1記載のガス貯蔵性金属錯体。

【請求項4】2価の金属イオンの溶液、及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子の溶液を所定比率で混合し、反応させることを特徴とする、2価の金属イオンと2座配位可能な有機配位子より構成され、3次元もしくは1次元チャンネルを有し、ガス貯蔵可能な金属錯体の製造方法。

【請求項5】2座配位可能な有機配位子として、ビラジン、4, 4'-ビビリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ビリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ビリジル)ベンゼンより選択される有機配位子を使用する、請求項4記載の、3次元もしくは1次元チャンネルを有するガス貯蔵可能な金属錯体の製造方法。

【請求項6】2価の金属イオンとして、Cu, Co, Ni, Znより選択される金属のイオンの溶液、及び2座配位可能な有機配位子として4, 4'-ビビリジルの溶液を所定比率で混合し、反応させることを特徴とする請求項4記載の、3次元もしくは1次元チャンネルを有するガス貯蔵可能な金属錯体の製造方法。

【請求項7】ガスの出入り口を備えた耐圧容器の内部に形成された空間に、2価の金属イオン及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子より構成され、3次元もしくは1次元チャンネルを有し、ガス貯蔵可能な金属錯体を収納した、ガス貯蔵装置。

【請求項8】ガス貯蔵可能な金属錯体が、2座配位可能な有機配位子として、ビラジン、4, 4'-ビビリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ビリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス

(4-ビリジル)ベンゼンより選択される有機配位子を使用したものである、請求項7記載のガス貯蔵装置。

【請求項9】前記ガス貯蔵可能な金属錯体が、

【化2】M(bpy)。 (A)。

(MはCo, Cu, Ni, Znより選ばれる金属イオン、Aは陰イオン基、mは1, 5又は2であり、bpyは4, 4'-ビビリジルを表す。)にて表されるものである、請求項7記載のガス貯蔵装置。

【請求項10】請求項7、8又は9に記載のガス貯蔵装置を搭載し、前記ガス貯蔵装置より供給されるガスをエネルギー源として動く自動車。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な金属錯体に関し、その結晶構造中に分子を収納しうる空隙を有し、ガスを貯蔵する能力を有する金属錯体に関する。本発明の目的は、金属錯体として新規な構造を持ち、新しい用途として用いられ得る、あるいは、より高い機能を実現可能な金属錯体を提供することにある。また本発明は、前記金属錯体を使用したガス貯蔵装置、及び前記ガス貯蔵装置を装備した交通輸送手段、特に自動車にも関する。さらに、本発明にかかる金属錯体は、反応触媒やその担体、ガス組成物中の特定の成分を吸着除去して精製する処理剤や、処理装置にも使用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】可燃性のガスを貯蔵する技術としては、単に加圧し、体積を圧縮して高圧でボンベに充填する方法、冷却して液化し、断熱された容器に充填する方法、アセチレンのように、比較的低い圧力にしか圧縮できないガスをアセトン等の溶剤に溶解してボンベに充填する方法等が知られている。ガスをエネルギー源として使用する交通輸送手段としては、ボンベに充填したLPGガスを燃料とした乗用車が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ガスを貯蔵する方法において、単に加圧するだけの方法では、高圧にするための特殊な加圧装置が必要である上に、水素ガス、メタン等に使用される200MPa(200kgf/cm<sup>2</sup>)にも及ぶ高圧に耐える性能を確保するためボンベの重量が極めて重くなり、取り扱い、搬送が困難である。また、液化する方法も特殊な圧縮装置と冷却装置を必要とし、容器も保温性能を確保するために特殊な構造のものを必要とする。さらに、溶剤を使用するものは、ガス中に溶剤の蒸気が混入する上に、溶剤分だけ搬送重量が余分にかかり、無駄であると共に、特殊なガスにしか使用できない。近年、水素を貯蔵する多孔質の合金が開発されたが、高価であり、ガス成分の種類が限定的である。

【0004】これに対し、本発明の発明者らによりジカルボン酸銅錯体として、1次元のチャンネル構造を有する錯体が見いだされ、その構造を利用した用途として、

ガスの吸着・吸蔵による貯蔵、触媒、分子ふるい等の機能が期待されている。(特願平7-294017号)。これらの錯体は、その結晶構造中に空間を有し、その空間の大きさと構成成分の特性に応じ種々のガス成分を吸着・貯蔵しうるものであることが解明されつつあり、さらに各種の金属錯体の開発が期待される。また、本発明においては、LPガス以外のガス燃料をもエネルギー源とすることができる、かつ軽量な貯蔵装置を装備する交通輸送手段も提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、2価の金属イオン及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子より構成され、3次元もしくは1次元チャンネルを有し、ガス貯蔵可能な金属錯体に関する。前記金属錯体を構成する及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子は、ピラジン、4, 4'-ビビリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ビリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ビリジル)ベンゼンより選択される有機配位子である。

## 【0006】このような錯体としては、

【化3】M(bpy)。<sub>2</sub>(A)<sub>m</sub>

(MはCo, Cu, Ni, Znより選ばれる金属イオン、Aは陰イオン基、mは1, 5又は2であり、bpyは4, 4'-ビビリジルを表し4, 4'-bpyと表示する場合もある。)にて表される金属錯体が好ましい。

【0007】本発明に使用される有機配位子は、剛直な分子構造を有し、その作用によりガスを吸着・貯蔵しうる結晶格子中の空間が形成される。「剛直な分子構造」とは、C-C結合等のように回転可能な結合を含まず、従って、金属に配位可能な原子間の距離が変動しない分子構造であることを意味する。このような分子の両末端に、金属イオンに配位可能な、窒素等の原子を有している配位子が好適である。配位可能な原子は、有機配位子の分子の両末端に、分子内で点対称に存在していることが特に好ましい。

【0008】本発明の金属錯体は、2価の金属イオンの溶液及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子の溶液を所定比率で混合し、反応させて得られるものであり、結晶の成長に適した条件を選択して合成される。

【0009】金属錯体は、結晶格子中にガスを吸着・貯蔵しうる空間を形成するが、その結晶構造は金属イオン源として使用する金属塩の、陰イオンにより異なったものとなる。金属塩として硝酸塩を使用したときは、金属イオンと有機配位子が直線状に配列した分子とこれらと一定の角度を持って配列した同様の分子の列を有機配位子が接続して一つの層を形成し、これが積み重なった構

造となるが、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>を対イオンとすると、正方格子状の結合をした分子が積層した構造となる。これらは、図1~図4、図7、図8に示される。

【0010】本発明はガス貯蔵装置にも関する。例としては図5に示され、この図に基づいて説明すると、ガス貯蔵装置1は、ガスの出入り口を備えた耐圧容器2の内部に形成された空間5に、2価の金属イオン及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子より構成され、1次元もしくは3次元チャンネルを有し、ガス貯蔵可能な金属錯体3を収納して構成される。かかる貯蔵装置は、簡易な充填装置を使用してガスを充填することができると共に、ガス吸着能を有する金属錯体を収納しているため内圧の低い状態で多くのガスを貯蔵することができ、貯蔵装置自体の構造も簡易でかつ軽量に設計することができる。内燃機関、燃料電池等の燃料となるメタン、天然ガス等を容易に搬送することができる。したがって、かかる貯蔵装置は、自動車、船舶等の交通輸送手段、およびこれらに使用される発電機、冷凍機等の付属設備のエネルギー供給源として使用が可能である。

【0011】前記ガス貯蔵装置に収納して使用するガス貯蔵可能な金属錯体は、2座配位可能な有機配位子として、ピラジン、4, 4'-ビビリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ビリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ビリジル)ベンゼンより選択される有機配位子を使用したものであることが好ましい。かかる配位子を使用した金属錯体が、ガスを吸着しうる結晶格子空間を形成しうるからである。これらの金属錯体のうち、特に、その化学構造が前記【化3】にて表されるものであることが好ましい。その理由は、4, 4'-ビビリジルが、その化学構造上メタンの吸着貯蔵に適した結晶格子空間を形成するからである。同様の理由により、1, 4-ビス(4-ビリジル)ベンゼンも特に好ましい錯体を形成する。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、2価の金属イオン及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子より構成され、3次元もしくは1次元チャンネルを有し、ガス貯蔵可能な金属錯体に関する。このような金属錯体は、その3次元もしくは1次元チャンネルが比較的大きな空間を形成し、その空間はガス分子を収納しうる大きさであるため、ガスを吸着・貯蔵する性能が得られるものと推定される。

【0013】本発明の金属錯体を構成する2座配位可能な有機配位子は、ピラジン、4, 4'-ビビリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ビリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ビ

リジル) ベンゼンより選択される有機配位子であることが好ましい。かかる配位子は、分子の両末端に金属イオンに配位可能な原子、好ましくは窒素原子を有し、かつ分子に剛直性があるため、その両末端、好ましくは分子内の点対称の位置に存在する窒素原子が、それぞれ別の金属イオンに配位し、その(金属イオン-配位子)の繰り返し構造が錯体の結晶格子中で形成され、このような格子が場合によっては積層された構造を形成することにより、ガス貯蔵可能な3次元チャンネルもしくは1次元チャンネルが形成されるものと考えられる。配位子の、金属に配位した原子、ここでは窒素原子間の距離はこの配位子により決定されるため、当該配位子の選択により、吸着される分子の大きさが変更でき、従って、貯蔵しうるガス成分の選択も可能となる。

【0014】前記錯体に適する金属イオンとしては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属イオン、鉄、コバルト、ニッケル、バラジウム等のVII族の金属イオン、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、マンガン等の金属イオンが使用でき、これらの金属イオンの硝酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロほう酸塩、ヘキサフルオロりん酸塩、ハロゲン塩、炭酸塩、酢酸塩等を前記金属イオンの原料として使用することができる。

【0015】金属錯体の合成は、金属イオン塩の溶液と、有機配位子の溶液を、金属イオンと有機配位子の比率が所定の比となるように混合し、均一に攪拌したのち、所定の条件で反応させ、錯体の結晶を生成させる。反応条件は、金属イオンと配位子の組み合わせによって異なるが、外見上は粉体であっても、個々の結晶がある程度の大きさに成長しないと結晶中の空間が十分に得られない。好ましくは、室温に近い条件で長時間反応させる。必要に応じ、加熱による反応の促進、溶剤の蒸発等を行ってもよい。反応温度は-10°C~100°C、好ましくは10°C~60°Cである。

【0016】本発明において、金属塩を溶解させる溶剤としては、水、アセトン、その他メタノール、エタノール等のアルコール類、その他強く金属に配位しないで金属塩を溶解するものが好ましく、単独で又は混合して使用する。また、有機配位子を溶解させる溶剤としても強く金属に配位しないものが使用可能であり、水の他、アセトン、MEK、MIBK等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノールやエタノール等のアルコール類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン等の有機溶剤を単独で又は混合して使用する。

【0017】本発明の金属錯体を製造するのに使用する前記溶剤は、相互に均一に混和するもの、相互に混和せず相分離するもの、いずれの組み合わせも使用できる。「混和」する場合とは、例えば、水とアセトン、水とエ

タノール等のように、いかなる比率でも均一に相溶する組み合わせの他、ある一定の組成範囲のみで均一に相溶する水とメチルエチルケトン(MEK)等の組み合わせでもかまわない。溶剤は、原料化合物の溶解性、溶剤自身の相溶性、生成する錯体の溶解度、反応への影響等を考慮して選択される。水とヘキサンのように、完全に相分離する溶剤の組み合わせによると、分離した界面に結晶が生成する。

【0018】得られた錯体は、常法により濾過し、乾燥する。乾燥は、好ましくは、減圧下に、加熱して行う。乾燥が不十分な場合は、結晶格子空間に溶剤分子が残り、ガス吸着性能が十分に発揮されず、吸着後脱着されたガスの溶剤含有率が高くなる。水等の低揮発性の溶剤を使用した場合は、その水等と相溶する高揮発性の有機溶剤にて洗浄し、さらに、これら水等の低揮発性の溶剤と共に沸する有機溶剤、例えば水に対してはエタノール、アセトン等の親水性溶剤で洗浄したのち乾燥することも好ましい態様である。

【0019】次に、本発明の錯体を使用したガス貯蔵装置について図10に基づき説明する。ガス貯蔵装置1は、ガス出入口を備えた、密閉容器2であり、耐圧容器であることが好ましい。ガス出入口4a、4bは、容器本体に別々に取り付けられていても良く、一つを兼用または2重管構造としてもよい。圧力指示装置の取付は自由である。容器本体内部の空間に、金属イオンと2座配位可能な有機配位子より構成され、3次元もしくは1次元チャンネルを有し、ガス貯蔵可能な金属錯体を収納して構成される。容器本体内部は、収納した錯体とガスの接触、ガスの流通を良くするために区画5、棚6等を設け、また、錯体が粉体である場合にはメッシュ状の材料にて前記区画5、棚6等を製作することが好ましく、適当なバインダーを使用して顆粒状、或いはペレット状に成形することも好ましい態様である。容器本体外周部、又は必要に応じて内部には、貯蔵するガス成分の、錯体への吸着、脱着を促進するための加熱・冷却を行う装置を設けることも好ましい。なお、図10のガス貯蔵装置には、ガスの流通を良くするために空間7を設けてある。

【0020】ガス貯蔵装置に収納する金属錯体は、請求項1または2に記載した錯体であり、かかる錯体の使用により、比較的低い圧力にてガスが貯蔵可能となり、容器にガスを充填するために特殊な加圧装置、冷却装置を必要とせず、また特殊な断熱容器も必要とせずガスを貯蔵・搬送することができる。本発明にかかるガス貯蔵装置への、ガスの充填は、適当なガス加圧装置を介して貯蔵装置にガスを送り込むことにより行う。この際、ガスの金属錯体への吸着は通常発熱反応であり、従って容器を同時に冷却することが好ましい。本発明のガス貯蔵装置から、貯蔵したガスを取り出すときは、取り出し側の圧力を貯蔵装置に対し、相対的に低圧にし、同時に貯蔵

装置を加熱することにより促進する。

【0021】図11には、ガス貯蔵装置1を備えたガス自動車9の概略構成を例示した。この例においては、ガス自動車2は燃料供給源として、本発明のガス貯蔵性金属錯体8が収納されたガス貯蔵装置1を備えるとともにこのガス貯蔵装置1に貯蔵された天然ガス等の可燃性ガスを燃料とする内燃機関としてのエンジン10を備えている。この例の他、ガス燃料を利用した燃料電池をエネルギー源とし、モーターを駆動源とした自動車も可能である。なお、図11の自動車に使用したガス貯蔵装置は、図10記載のガス貯蔵装置とは別の実施例である。

【0022】

|                              |  |
|------------------------------|--|
| 実験式                          | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> CoO <sub>6</sub>            |
| 式量                           | 451.24   |
| 結晶の色                         | 赤色   |
| 結晶系                          | 斜方晶系   |
| 格子パラメータ                      | a = 12.267 (7) Å<br>b = 19.025 (7) Å<br>c = 17.412 (2) Å<br>V = 4063 (2) Å |
| 空間群                          | C <sub>2</sub> c <sub>1</sub> (No. 68)                                     |
| Z値                           | 8  |
| Calc                         | 1.475 g/cm <sup>3</sup>  |
| Residuals: R: R <sub>w</sub> | 0.077; 0.087   |

なお、結晶構造については、図1に構成原子の結合状態が判るモデルにより、また図2には結晶内に形成される空間が判るモデルにより示した。図1により判るように、Coイオンにビビリジル3分子が各々1個のNにより、また硝酸イオン2個各々2個のOにより配位し、直線状に結合したbpy-C<sub>2</sub>-bpyの繰り返しが直線状の分子を形成し、この直線状分子に対して直角方向に結合した残りのbpyが同様の直線状分子を、直線状の分子同志が互いに一定角度をもって交差するように連結する構造を形成しているものと推定される。なお、図1においては、1個の硝酸イオンは配位している酸素原子O1、O2が記載されているが、他の1個の硝酸イオンは酸素原子O1<sup>+</sup>のみが表示されている。図2は、結晶構造の構成を示した模式図であり、直線的に成長した線状分子(イ)は、これと直角方向に配列された線状分子(ハ)と有機配位子の層(ロ)により、結合され、層状プロック(a)を形成し、同様な層状プロック(b)、(c)…とが、層状プロック(a)の線状分子(ハ)と層状プロック(b)の線状分子(ニ)が平行に並び、下駄の歯が噛み合うような形で次々に積層し、積層した層間にガス貯蔵可能な空間が形成され、この空間は有機配位子の層(ロ)に形成された空間と連続的であり、全体としてチャンネル化されたガス貯蔵空間を形成しているものと考えられる。この構造を原子模型化し、(I)の方向から見た様子を図3に、また(II)の方向から見た様子を図4に示した。この図により、直線状分子に

\* 【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(錯体合成例1) 硝酸コバルトの0.05M水溶液50mlに、4,4'-ビビリジル(以下、4,4'-bpy又は単にbpyと省略する。)の0.1Mエタノール溶液を100ml添加、攪拌し、その後1週間、室温にて放置し、赤色の沈殿物を得た。この沈殿を吸引濾過し、室温で、真空乾燥すると、0.85gの錯体が得られた。元素分析の結果、この錯体の組成式は、

[Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]。

10 であった。この実験にて得られた金属錯体の結晶構造を解析したところ、図1に示す化学構造が得られた。この結晶の構造データは以下のとおりであった。

\*

対し直角に結合するbpy分子が直線状分子が平行に配列して形成した層を結合して、連続した空間(X)、

(Y)を形成していることが判る。

【0023】(錯体合成例2) 硝酸ニッケルの0.005M水溶液100mlに、4,4'-ビビリジルの0.

30 0.1Mエタノール溶液を100ml添加、攪拌し、その後3日間、室温にて放置し、緑色の沈殿物を得た。この沈殿を吸引濾過し、室温で、真空乾燥すると、0.18gの錯体が得られた。元素分析の結果、この錯体の組成式は、

[Ni(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]。

であった。この実験にて得られた金属錯体の結晶構造をX線回折により解析したところ、錯体合成例1にて得られた錯体と同様の化学構造であることが判った。

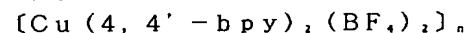
【0024】(錯体合成例3) 硝酸亜鉛の0.02Mアセトン溶液50mlに、4,4'-ビビリジルの0.04Mエタノール溶液を50ml添加、攪拌し、その後3日間、室温にて放置し、緑色の沈殿物を得た。この沈殿を吸引濾過し、室温で、真空乾燥すると、0.18gの錯体が得られた。元素分析の結果、この錯体の組成式は、

[Zn(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]。

であった。この実験にて得られた金属錯体の結晶構造をX線回折により解析したところ、この錯体も錯体合成例1にて得られた錯体と同様の化学構造であることが判った。

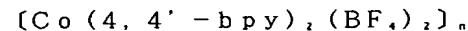
50

【0025】(錯体合成例4) 4フッ化ほう酸銅の0.05M水溶液50mlに、4, 4' - ビビリジルの0.15Mエタノール溶液を50mlを攪拌しつつ添加し、数分後、沈殿した粉末を吸引濾過し、エタノールにて洗浄し、2時間真空乾燥を行った。その結果、目的とする錯体1.52gが得られた。元素分析の結果、この錯体の組成式は、



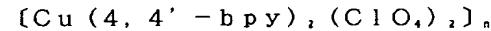
であった。

【0026】(錯体合成例5) 4フッ化ほう酸コバルトの0.05M水溶液50mlに、4, 4' - ビビリジルの0.2Mエタノール溶液を50mlを攪拌しつつ添加し、数日静置後、沈殿した粉末を吸引濾過し、エタノールにて洗浄し、2時間真空乾燥を行った。その結果、目的とする錯体0.59gが得られた。元素分析の結果、この錯体の組成式は、



であった。

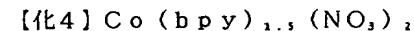
【0027】(錯体合成例6) 4, 4' - ビビリジルの0.1Mエタノール溶液100mlに、過塩素酸銅の0.01M水溶液100mlに、を攪拌しつつ滴下し、数十分静置後、沈殿した粉末を吸引濾過し、エタノールにて洗浄し、2時間真空乾燥を行った。その結果、目的とする錯体0.37gが得られた。元素分析の結果、この錯体の組成式は、



であった。

【0028】錯体合成例4～6により得られた錯体の構造は、X線回折により、図7、図8に示されるものであると推定される。図7に錯体の化学構造によれば、平面上で2価の金属イオンM(Cu, Co等)に対してbpyが互いに直角方向に4配位し、この繰り返しが正方格子の層を形成する。そして図8に示すように、この層が積層され、ガス貯蔵可能な1次元チャンネルを形成している。

【0029】(ガス貯蔵能力の測定1) 錯体合成例1にて得られた、



なる組成の錯体について、酸素、窒素、メタンの吸着能力を測定した。実験条件は、

ガス濃度

温度 : 25°C

時間 : 平衡に達するまで(数秒間)

にて行った。結果を図5に示した。この結果より、化4にて示される組成を有する金属錯体は、メタンの吸着に対して選択性を有していることが判る。

【0030】(ガス貯蔵能力の測定2) ガス貯蔵能力の測定1において使用したメタンの吸着能力測定と同じ条件を使用して、錯体合成例2、3により得られた金属錯体について、メタンガスの吸着能力を測定した。結果を

図6に示した。この結果によっても、本発明の錯体は、メタンガス吸着能力を有していることが明らかである。

【0031】(ガス貯蔵能力の測定3) ガス貯蔵能力の測定1において使用したメタンの吸着能力測定と同じ条件を使用して、錯体合成例4、5、6により得られた金属錯体について、メタンガスの吸着能力を測定した。結果を図9に示した。この結果も、ガス貯蔵能力の測定2における結果と同様に、本発明の錯体は、メタンガス吸着能力を有していることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】  $[\text{Co} (4, 4' - \text{bpy})_{1.5} (\text{NO}_3)_2]$  なる組成式を有する錯体の推定化学構造。

【図2】  $[\text{Co} (4, 4' - \text{bpy})_{1.5} (\text{NO}_3)_2]$  なる組成式を有する錯体の推定立体構造を模式的に表現した図。

【図3】  $[\text{Co} (4, 4' - \text{bpy})_{1.5} (\text{NO}_3)_2]$  なる組成式を有する錯体の推定立体構造を原子半径を考慮して表したモデルにて図1(I)の方向より見た図。

【図4】  $[\text{Co} (4, 4' - \text{bpy})_{1.5} (\text{NO}_3)_2]$  なる組成式を有する錯体の推定立体構造を原子半径を考慮して表したモデルにて図1(II)の方向より見た図。

【図5】  $[\text{Co} (4, 4' - \text{bpy})_{1.5} (\text{NO}_3)_2]$  なる組成を有する錯体のガス吸着能力を示すグラフ。

【図6】  $[\text{Ni} (4, 4' - \text{bpy})_{1.5} (\text{NO}_3)_2]$  及び、 $[\text{Zn} (4, 4' - \text{bpy})_{1.5} (\text{NO}_3)_2]$  なる組成式で示される錯体の、メタンガス吸着能力を示すグラフ。

【図7】  $\text{BF}_4$  塩、 $\text{ClO}_4$  塩を使用して得られた2価金属イオンのビビリジル錯体の化学構造。

【図8】  $\text{BF}_4$  塩、 $\text{ClO}_4$  塩を使用して得られた2価金属イオンのビビリジル錯体の結晶の層構造を示した図。

【図9】  $\text{BF}_4$  塩、 $\text{ClO}_4$  塩を使用して得られたCo、Cuのビビリジル錯体のガス吸着能力を示すグラフ。

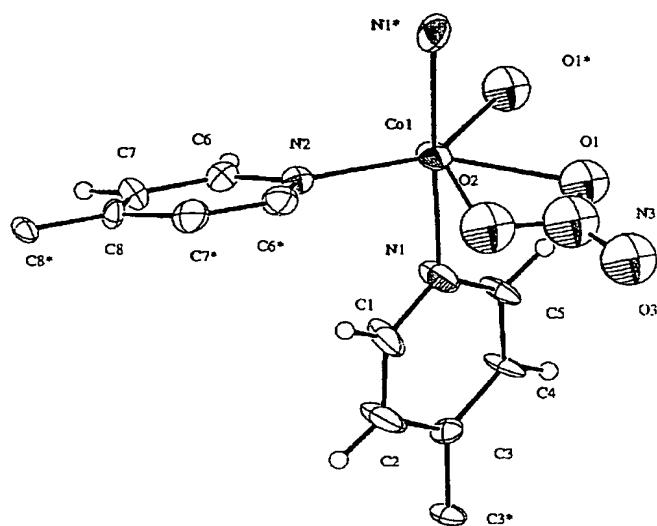
【図10】ガス貯蔵装置の概略図。

【図11】ガス貯蔵装置を装着した自動車の構成のモデル図。

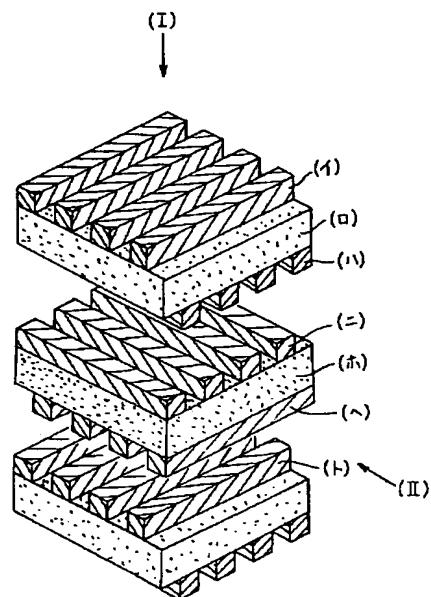
【符号の説明】

|    |      |        |
|----|------|--------|
| 40 | 1    | ガス貯蔵装置 |
|    | 2    | 圧力容器   |
|    | 3, 8 | 金属錯体   |
|    | 4 a  | ガス出口   |
|    | 4 b  | ガス入口   |
|    | 5    | 区画     |
|    | 6    | 棚部材    |
|    | 7    | 空間     |
|    | 9    | ガス自動車  |
|    | 10   | 内燃機関   |

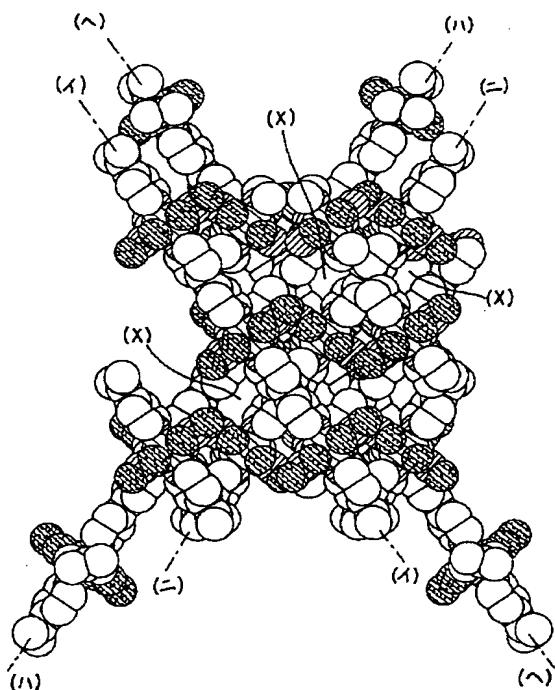
【図1】



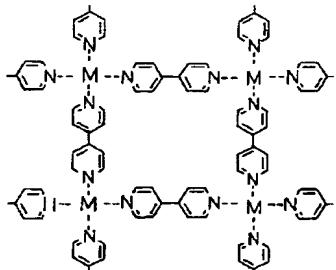
【図2】



【図3】

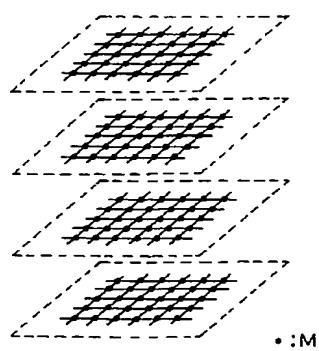


【図7】

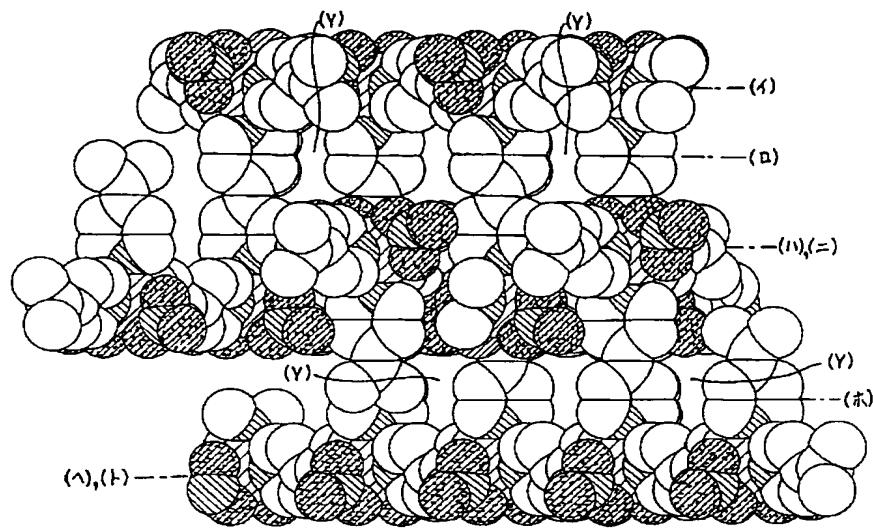


(M=Cu, Ni, Co, Cd, ...)

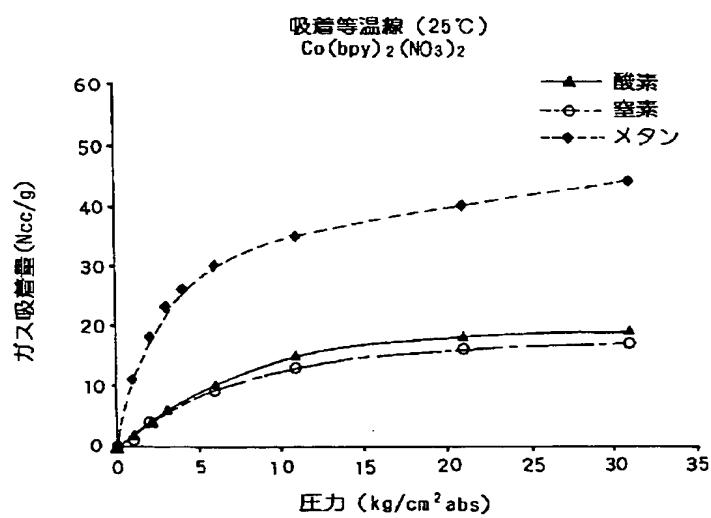
【図8】



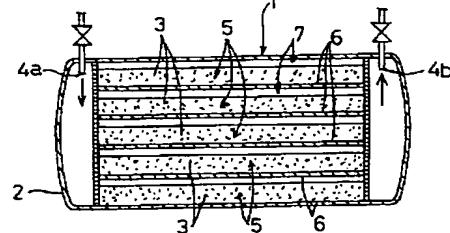
【図4】



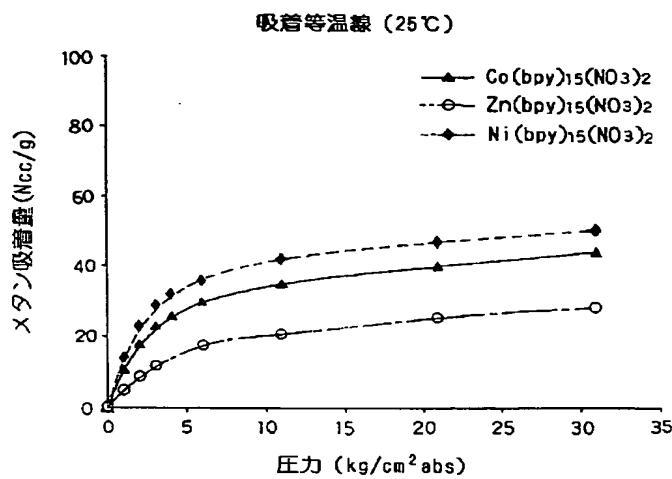
【図5】



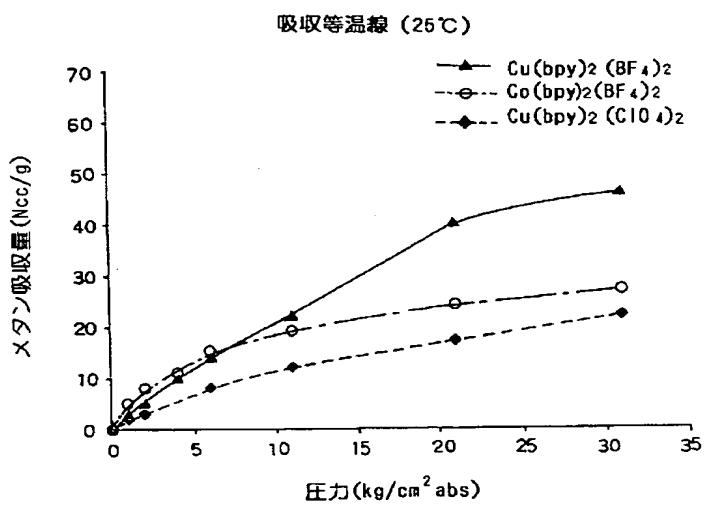
【図10】



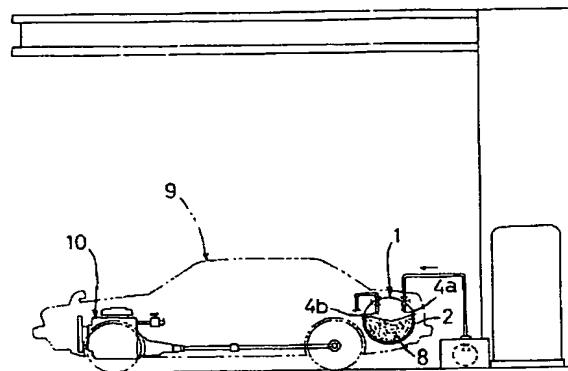
【図6】



【図9】



【図11】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**